

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-348515

(43)Date of publication of application : 18.12.2001

(51)Int.Cl.

C09D 4/06
C08J 7/00
C08K 5/00
C08K 5/101
C08K 5/14
C08K 5/23
C08L 83/02
C09D 5/00
C09D183/02

(21)Application number : 2000-169022

(71)Applicant : KANSAI PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 06.06.2000

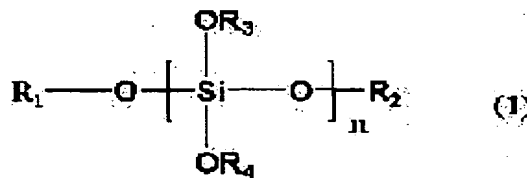
(72)Inventor : MARUYAMA TSUTOMU

(54) CURABLE COMPOSITION AND METHOD FOR FORMING COATING FILM OF THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a curable composition capable of forming coating film having excellent curability.

SOLUTION: The present invention discloses the curable composition having features comprising compounding (A) 10-100 pts.wt. of a reactive organic silicon compound represented by general formula (1) (wherein, R₁, R₂, R₃ and R₄ are each the same or different and a 1-4C alkyl; n is an integer of from 1 to 50), (B) 0-90 pts.wt. of a cationic reactive compound and (C) 0.05-25 pts.wt. of a cationic polymerization initiator.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-348515

(P2001-348515A)

(43)公開日 平成13年12月18日(2001.12.18)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
C 0 9 D 4/06		C 0 9 D 4/06	4 F 0 7 3
C 0 8 J 7/00	CFH	C 0 8 J 7/00	CFH 4 J 0 0 2
	3 0 2		3 0 2 4 J 0 3 8
C 0 8 K 5/00		C 0 8 K 5/00	
5/101		5/101	

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-169022(P2000-169022)

(22)出願日 平成12年6月6日(2000.6.6)

(71)出願人 000001409

関西ペイント株式会社

兵庫県尼崎市神崎町33番1号

(72)発明者 丸山 孜

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関

西ペイント株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 硬化性組成物およびその被膜形成方法

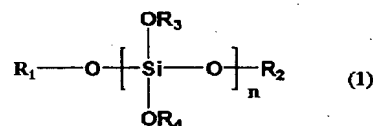
(57)【要約】

【課題】 硬化性に優れた被膜を形成する硬化性組成物を提供する。

【解決手段】 (A) 下記一般式(1)で示される反応性有機珪素化合物

【化5】

*



*

(上記、式中R₁、R₂、R₃、及びR₄はそれぞれ同一もしくは異なって炭素数1~4のアルキル基を示し、nは1~50整数を示す。)

10~100重量部

(B) カチオン反応性化合物

0~90重量部

(C) カチオン重合開始剤

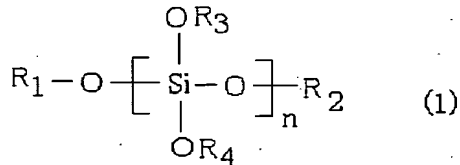
0.05~25重量部

を配合してなることを特徴とする硬化性組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 下記一般式(1)で示される反応性有機珪素化合物

【化1】



10

(上記、式中 R_1 、 R_2 、 R_3 、及び R_4 はそれぞれ同一もしくは異なって炭素数1~4のアルキル基を示し、 n は1~50整数を示す。)

10~100重量部

(B) カチオン反応性化合物

0~90重量部

(C) カチオン重合開始剤

0.05~25重量部

を配合してなることを特徴とする硬化性組成物。

【請求項2】 (A) 上記一般式(1)で示される反応性有機珪素化合物

10~99.5重量部

(E) ラジカル反応性化合物

0.5~90重量部

(C) カチオン重合開始剤

0.05~25重量部

(D) ラジカル重合開始剤

0.05~25重量部

を配合してなることを特徴とする請求項1に記載の硬化性組成物。

【請求項3】 (A) 上記一般式(1)で示される反応性有機珪素化合物

10~98重量部

(B) カチオン反応性化合物

1~90重量部

(E) ラジカル反応性化合物

1~90重量部

(C) カチオン重合開始剤

0.05~25重量部

(D) ラジカル重合開始剤

0.05~25重量部

を配合してなることを特徴とする請求項1に記載の硬化性組成物。

【請求項4】 上記したラジカル反応性化合物(E)が1分子中に1個以上の(メタ)アクリロイル基含有化合物であることを特徴とする請求項2または3に記載の硬化性組成物。

【請求項5】 請求項1乃至4に記載のいずれか1項に記載の硬化性組成物を被塗物に塗布し、加熱して硬化塗膜を得ることを特徴とする被膜形成方法。

【請求項6】 請求項1乃至4に記載のいずれか1項に記載の硬化性組成物を被塗物に塗布して活性エネルギー線を照射して硬化塗膜を得ることを特徴とする被膜形成方法。

【請求項7】 請求項1乃至4に記載のいずれか1項に記載の硬化性組成物を被塗物に塗布して活性エネルギー線を照射している間及び/又照射後に加熱して硬化塗膜を得ることを特徴とする被膜形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、カチオンおよび

カチオンとラジカルの反応性組成物に関するもので、さらに詳細には、低粘度で、塗装作業性にも優れ、表面硬化性も良好で、高い硬度の塗膜を形成する硬化組成物およびその被膜形成方法に係わるものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、紫外線や電子線などの活性エネルギー線または熱により硬化する硬化組成物は、例えば、塗料、インキ、接着等の用途に幅広く利用されている。

【0003】 活性エネルギー線で硬化するタイプには、通常ラジカル重合タイプとカチオン重合タイプとが一般に使用されている。

【0004】 ラジカルタイプについては、一般に硬化反応は速いが、空気中の酸素の影響を受け塗膜の表面の硬化性が劣り、硬度がでにくい欠点がある。また硬化の収縮率が大きく、付着性が劣る。

【0005】 一方、カチオン重合タイプは、表面の硬化性は良好で、被膜の素材に対する付着性は良好であるが、硬化性がラジカルに比べて遅い、厚膜の硬化が難しい、水やイオン等のコンタミの影響を受けやすいなどの

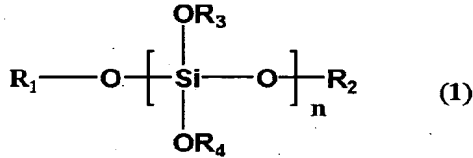
欠点がある。これは加熱により硬化させる場合でも同様のことが言える。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、塗膜の表面硬度が高く、付着性、耐薬品性、耐侯性に優れた被膜を形成する硬化組成物を開発することを目的としてなされたものである。

【0009】

【化2】



10

(上記、式中R₁、R₂、R₃、及びR₄はそれぞれ同一もしくは異なって炭素数1～4のアルキル基を示し、nは1～50整数を示す。)

(B) カチオン反応性化合物

10～100重量部

(C) カチオン重合開始剤

0～90重量部

0.05～25重量部

を配合してなることを特徴とする硬化性組成物、

2、(A) 上記一般式(1)で示される反応性有機珪素化合物

10～99.5重量部

(E) ラジカル反応性化合物

0.5～90重量部

(C) カチオン重合開始剤

0.05～25重量部

(D) ラジカル重合開始剤

0.05～25重量部

を配合してなることを特徴とする上記1項に記載の硬化性組成物、

3、(A) 上記一般式(1)で示される反応性有機珪素化合物

10～98重量部

(B) カチオン反応性化合物

1～90重量部

(E) ラジカル反応性化合物

1～90重量部

(C) カチオン重合開始剤

0.05～25重量部

(D) ラジカル重合開始剤

0.05～25重量部

を配合してなることを特徴とする上記1項に記載の硬化性組成物、

4、上記したラジカル反応性化合物(E)が1分子中に1個以上の(メタ)アクリロイル基含有化合物であることを特徴とする上記2項または3項に記載の硬化性組成物、

5、上記1乃至4に記載のいずれか1項に記載の硬化性組成物を被塗物に塗布し、加熱して硬化塗膜を得ることを特徴とする被膜形成方法、

6、上記1乃至4に記載のいずれか1項に記載の硬化性組成物を被塗物に塗布して活性エネルギー線を照射して硬化塗膜を得ることを特徴とする被膜形成方法、

7、上記1乃至4に記載のいずれか1項に記載の硬化性組成物を被塗物に塗布して活性エネルギー線を照射している間及び／又照射後に加熱して硬化塗膜を得ることを特徴とする被膜形成方法に関する。

*【0007】本発明者らは上記問題点を解決するために鋭意研究を重ねた結果、特定の原料を配合してなる硬化性組成物が、被膜硬度が高く、付着性、耐薬品性、耐摩耗性、耐侯性に優れた熱硬化や活性エネルギー線硬化被膜を提供するものであることを見出し、本発明を完成するに至った。

*【0008】即ち、本発明は、

【0010】

【発明の実施の形態】 本発明で使用する一般式(1)で示される反応性有機珪素化合物において、nが50を越えると粘度が上昇し、塗装作業性が劣る。

【0011】これらの反応性有機珪素化合物の例としては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、ジメトキシジエトキシシラン、及びこれらの化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物の縮合物等が挙げられる。

【0012】本発明において、使用するカチオン反応性化合物(B)は1分子中にカチオン反応性基(例えば、エポキシ基、スチリル基、オキセタン環基、アルコキシシリル基、水酸基、カルボキシル基、酸無水基、ビニルエーテル基等)を有する化合物であり、具体的には、例えば、エポキシ化合物類、スチレン化合物類、ビニル化

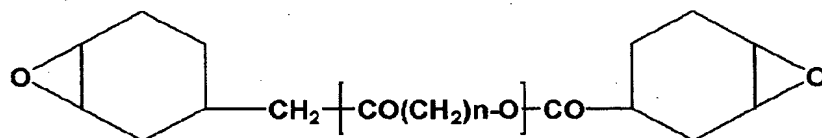
合物類、ビニルエーテル化合物類、スピロオキソエステル化合物類、ビスクロオキソエステル化合物類、スピロオルソカーボネート化合物類、環状エーテル化合物類、ラクトン化合物類、オキサゾリン化合物類、アジリジン化合物類、シクロシロキサン化合物類、ケタール化合物類、環状酸無水物化合物類、ラクタム化合物類、アルコキシシラン化合物類及びアリールジアルデヒド化合物類等を挙げることができる。

【0013】エポキシ化合物類としては、その代表例としては、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、ジグリセリントラグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、2,6-ジグリシジルフェニルエーテル、ソルビトールトリグリシジルエーテル、トリグリシジレイソシアヌレート、ジグリシジリアミン、ジグリシジルベンジリアミン、フタル酸ジグリシジルエステル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ブタジエンジオキサイド、ジシクロペンタジエンジオキサイド、3,4-エポキシシクロヘキセンカルボン酸とエチレングリコールとのジエステル、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシ-6-メチルシ

*クロヘキサンカルボキシレート、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、ジシクロペンタジエンオールエポキシドグリシジルエーテル、ジベンテンジオキサイド、ビスフェノールA型エポキシ樹脂とエチレンオキサイドとの付加物、エポリドGT300(ダイセル化学工業(株)製、3官能脂環式エポキシ化合物)、エポリドGT400(ダイセル化学工業(株)製、4官能脂環式エポキシ化合物);エポリドGT301、同GT302、同GT303(以上、いずれもダイセル化学工業(株)製、開環ε-カプロラクトン鎖含有3官能脂環式エポキシ化合物);エポリドGT401、同GT402、同GT403(以上、いずれもダイセル化学工業(株)製、開環ε-カプロラクトン鎖含有4官能脂環式エポキシ化合物)、セロキサイド2021P(ダイセル化学工業(株)製);エピコート828、同834、同1001(以上、いずれも油化シェルエポキシ(株)製、ビスフェノールA型エポキシ樹脂);エピコート154(油化シェルエポキシ(株)製、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂)、下記式(2)で表されるセロキサイド2081、同2082、同2083(以上、いずれもダイセル化学工業(株)製、下記式において、n=1のものがセロキサイド2081、n=2のものがセロキサイド2082、n=3のものがセロキサイド2083);下記式(3)で表されるデナコールEX-411(ナガセ化成(株)製)などを挙げることができる。式(2)

【0014】

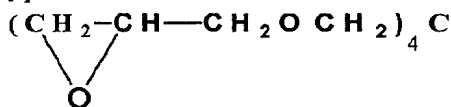
【化3】



上記式(2)において、nは1~3の整数を表す、式(3)

【0015】

【化4】



【0016】上記エポキシ化合物類は単独または2種以上を組合せて使用することができる。上記エポキシ化合物類のエポキシ基の含有量は特に限定されるものではないが、通常、エポキシ当量が100~3,000、好ましくは100~1,500の範囲内にあることが適当である。

【0017】上記アルコキシシラン化合物類としては、1分子中にアルコキシシラン基を2個以上含有する化合

物であり、例えば、ジメトキシジメチルシラン、ジメトキシジエチルシラン、ジメトキシジフェニルシラン、ジエトキシジメチルシラン、トリメトキシメチルシラン、トリメトキシエチルシラン、トリメトキシプロピルシラン、トリメトキシフェニルシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン、ジメトキシジエトキシシランなどの重合性不飽和基を有さないアルコキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ-グリシドキシトリエトキシシラン、γ-(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-(メタ)アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ-(メタ)アクリロキシプロピルトリエトキシシランなどが挙げられる。

【0018】上記酸無水物化合物類(以下、「ポリ酸無

水物」と略称することがある)としては、例えば、無水ピロメリット酸、エチレングリコール1モルと無水トリメリット酸2モルとの縮合物〔エチレンビス(アンヒドロトリメリテート)〕、グリセリン1モルと無水トリメリット酸3モルとの縮合物〔グリセリントリス(アンヒドロトリメリテート)〕など;コハク酸アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、ダイマー酸、エチルーオクタデカン二酸、フェニルーヘキサデカン二酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸などの多塩基酸が分子間縮合した直鎖状または環状ポリ酸無水物;無水マレイン酸、テトラヒドロフタル酸無水物などの重合性不飽和酸無水物を一単量体成分とするポリマーを挙げることができる。

【0019】該ポリマーを形成することができる重合性不飽和酸無水物以外の単量体としては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、*n*-プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、*tert*-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、*n*-オクチル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート等のC₁₋₂₄アルキル(メタ)アクリレート;アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などの重合性不飽和モノカルボン酸;スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレンなどのビニル芳香族化合物;アクリロニトリル、メタクリロニトリル、トリシクロデカニル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、酢酸ビニル、ベオバモノマー(シェル化学社製)が挙げられる。

【0020】スチレン化合物類としては、スチレン、 α -メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-クロロメチルスチレンなどがあげられる。

【0021】ビニル化合物類としては、*N*-ビニルカルバゾール、*N*-ビニルピロリドンなどがあげられる。

【0022】ビニルエーテル化合物類としては、例えば *n*- (または *iso*-、*tert*-)ブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、1,4-ブタンジオールジビニルエーテル、エチレングリコールジビニルエーテル、エチレングリコールモノビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、テトラエチレングリコールジビニルエーテル、プロピレングリコールジビニルエーテル、プロピレングリコールモノビニルエーテル、ネオペンチルグリコールジビニルグリコール、ネオペンチルグリコールモノビニルグリコール、グリセロールジビニルエーテル、グリセロールトリビニルエーテル、トリメチロールプロパンモノビニルエーテル、トリメチロールプロパンジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、ジグリセロールトリビニルエーテル、ソルビトールテ

ラビニルエーテル、シクロヘキサジメタノールジビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、2,2-ビス(4-シクロヘキサノール)プロパンジビニルエーテル、2,2-ビス(4-シクロヘキサノール)トリプルオロプロパンジビニルエーテルなどのアルキルビニルエーテル類、アリルビニルエーテルなどのアルケニルビニルエーテル類、エチルビニルエーテル、1-メチル-2-プロペニルビニルエーテルなどのアルキニルビニルエーテル類、4-ビニルエーテルスチレン、ヒドロキシノンジビニルエーテル、フェニルビニルエーテル、*p*-メトキシフェニルビニルエーテル、ビスフェノールAジビニルエーテル、テトラプロモビスフェノールAジビニルエーテル、ビスフェノールFジビニルエーテル、フェノキシエチレンビニルエーテル、*p*-ブromoフェノキシエチレンビニルエーテルなどのアリールビニルエーテル類、1,4-ベンゼンジメタノールジビニルエーテル、*N*-*m*-クロロフェニルジエタノールアミンジビニルエーテル、*m*-フェニレンビス(エチレングリコール)ジビニルエーテルなどのアラールキルジビニルエーテル類、ウレタンポリビニルエーテル(例えば、ALLIED-SIGNAL社製、VEctomer2010)などをあげることができる。

【0023】スピロオルソエステル化合物類としては、1,4,6-トリオキサスピロ(4,4)ノナン、2-メチル-1,4,6-トリオキサスピロ(4,4)ノナン、1,4,6-トリオキサスピロ(4,5)デカンなどが、ビシクロオルソエステル類としては、1-フェニル-4-エチル-2,6,7-トリオキサビシクロ(2,2,2)オクタン、1-エチル-4-ヒドロキシメチル-2,6,7-トリオキサビシクロ(2,2,2)オクタンなどが、スピロオルソカーボネート類としては、1,5,7,11-テトラオキサスピロ(5,5)ウンデカン、3,9-ジベンジル-1,5,7,11-テトラオキサスピロ(5,5)ウンデカンなどのような環状エーテル類があげられる。

【0024】環状エーテル化合物類としては、オキセタン、フェニルオキセタンなどのオキセタン類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどのテトラヒドロフラン類、テトラヒドロピラン、3-プロピルテトラヒドロピランなどのテトラヒドロピラン類およびトリメチレンオキサイド、5-トリオキサランなどがあげられる。

【0025】ラクトン類としては、 θ -プロピオラクトン、 γ -ブチラクトン、 δ -カプロラクトン、 δ -バレロラクトンなどがあげられる。

【0026】オキサゾリン化合物類としては、オキサゾリン、2-フェニルオキサゾリン、2-デシルオキサゾリンなどがあげられる。

【0027】オキセタン化合物類の例としては3-エチル-3-メトキシメチルオキセタン、3-エチル-3-エトキシメチルオキセタン、3-エチル-3-ヘキシルオキシメチ

ルオキシセタン、3-メチル-3-ヒドロキシメチルオキシセタン、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキシセタン、3-エチル-3-アリルオキシメチルオキシセタン、3-エチル-3-(2'-ヒドロキシエチル)オキシメチルオキシセタン、3-エチル-3-(2'-フェノキシプロピル)オキシメチルオキシセタン、3-エチル-3-(2'-ヒドロキシ-3'-ブトキシプロピル)オキシメチルオキシセタン、3-エチル-3-(2'-(2'-エトキシエチル)オキシメチル)オキシセタン、3-エチル-3-(2'-ブトキシエチル)オキシメチルオキシセタン、3-エチル-3-ベシジルオキシメチルオキシセタン、3-エチル-3-(p-tert-ブチルベンジルオキシメチル)オキシセタン、3-エチル-3-(フェノキシメチル)オキシセタン、3-エチル-3-(2-エチルヘキシロキシメチル)オキシセタン、ジ[1-エチル(3-オキシセタニル)]メチルエーテル、キシリレンビスオキシセタン、アジベートビスオキシセタン、シクロヘキサジカルボン酸ビスオキシセタン、テレフタレートビスオキシセタン、カーボネートビスオキシセタン、フタレートビスオキシセタン、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキシセタンとヘキサンジオールとのエーテル化ビスオキシセタン、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキシセタンとネオペンチルグリコールとのエーテル化ビスオキシセタン、3-エチル-3-ヒドロキシオキシセタンとプロピレングリコールとのエーテル化ビスオキシセタン、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキシセタンとトリメチロールプロパンとのエーテル化トリオキシセタン、ペンタエリスリトールと3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキシセタンとのエーテル化物のテトラキソキシセタンなどが挙げられる。

【0028】アジリジン化合物類としては、アジリジン、N-エチルアジリジンなどがあげられる。

【0029】シクロシロキサン化合物類としては、ヘキサメチルトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、トリフェニルトリメチルシクロトリシロキサンなどがあげられる。

【0030】ケタール化合物類としては、1,3-ジオキサラン、1,3-ジオキサン、2,2-ジメチル-1,3-ジオキサン、2-フェニル-1,3-ジオキサン、2,2-ジオクチル-1,3-ジオキサランなどがあげられる。

【0031】ラクタム化合物類としては、例えば、β-プロピオラクタム、γ-ブチロラクタム、δ-カプロラクタムなどがあげられる。

【0032】またアリールジアルデヒド化合物類としては、1,2-ベンゼンジカルボキシアルデヒド、1,2-ナフタレンジアルデヒドなどがあげられる。

【0033】これらのものは単独でもまた2種類以上混合しても一向にかまわないものである。

【0034】本発明で使用するカチオン重合開始剤(C)は、光、熱、レーザー、電子線などによりカチオン重合反応を起こす化合物である。例えば、ジアゾニウ

ム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、セレンニウム塩、オキソニウム塩、アンモニウム塩等が好ましいものとして挙げられる。

【0035】具体的には、加熱によりカチオンを発生する重合開始剤では、商品名として例えば、サンエイドSI-45、同左SI-47、同左SI-60、同左SI-60L、同左SI-80、同左SI-80L、同左SI-100、同左SI-100L、同左SI-145、同左SI-150、同左SI-160、同左SI-110L、同左SI-180L(以上、三新化学工業社製、商品名)、CI-2921、CI-2920、CI-2946、CI-3128、CI-2624、CI-2639、CI-2064(以上、日本曹達(株)社製、商品名)、CP-66、CP-77(旭電化工業社製、商品名)、FC-520(3M社製、商品名)などが挙げられる。

【0036】光によりカチオンを発生する重合開始剤としては、具体的には商品名として例えば、サイラキュアUVI-6970、サイラキュアUVI-6974、サイラキュアUVI-6990、サイラキュアUVI-6950(以上、米国ユニオンカーバイド社製、商品名)、イルガキュア261(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、商品名)、SP-150、SP-170(以上、旭電化工業株式会社製、商品名)、CG-24-61(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、商品名)、DAICATII(ダイセル化学工業社製、商品名)、UVAC1591(ダイセル・ユーシービー(株)社製、商品名)、CI-2734、CI-2855、CI-2823、CI-2758(以上、日本曹達(株)製、商品名)、PI-2074(ローヌブーラン社製、商品名)、ペンタフルオロフェニルボレートトルイルクミルヨードニウム塩)、FFC509(3M社製、商品名)、BBI-102、BBI-101(ミドリ化学社製、商品名)、CD-1012(米国、Sartomer社製、商品名)などが挙げられる。

【0037】本発明で使用するラジカル重合開始剤(D)としては、従来から公知のものを熱又は光ラジカル重合開始剤が使用することができる。具体的には、例えば、熱ラジカル重合開始剤としては、アゾ系の重合開始剤、例えば、アゾビスイソプロピロニトリル、過酸化物系の化合物としては、例えば、イソブチルパーオキシサイド、α, α' ビス(ネオデカノイルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、クミルパーオキシネオデカノエート、ジ-n-ブチルパーオキシジカーボネート、ジ-sec-ブチルパーオキシジカーボネート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、ビス(4-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、1-シクロヘキシル-メチルエチルパーオキシネオデカノエート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジ(2-エチルヘキシルパーオキシ)

ジカーボネート、*t*-ヘキシルパーオキシネオデカネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチルパーオキシ)ジカーボネート、*t*-ブチルパーオキシネオデカネート、*t*-ヘキシルパーオキシビバレート、*t*-ブチルパーオキシビバレート、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ステアロイルパーオキサイド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、スクシニクパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(2-エチルヘキサノイルパーオキシ)ヘキサン、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ヘキシルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、4-メチルベンゾイルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、*m*-トルオイルandベンゾイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド(ナイバーBW)、1, 1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)2-メチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(*t*-ヘキシルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(*t*-ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン、1, 1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、2, 2-ビス(4, 4-ジブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、1, 1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)シクロデカン、*t*-ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*-ブチルパーオキシマレイン酸、*t*-ブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシラウレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*m*-トルオイルパーオキシ)ヘキサン、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*-ブチルパーオキシ2-エチルヘキシルモノカーボネート、*t*-ヘキシルパーオキシベンゾエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、*t*-ブチルパーオキシアセテート、2, 2-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)ブタン、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、*n*-ブチル-4, 4-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)バレレート、ジ-*t*-ブチルパーオキシイソフタレート、 α , α' -ビス(*t*-ブチルパーオキシ)ジイソプロフィベンゼン、ジクミルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、*t*-ブチルクミルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、*P*-メンタンハイドロパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3, ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、*t*-ブチルトリメチルシリルパーオキサイド(パーブチルSM)、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、*t*-ヘキシルハイドロパーオキサイド、*t*-ブチルハイドロパーオキサイ

ド、2, 3-ジメチル-2, 3-ジフェニルブタンなどが挙げられる。

【0038】また光ラジカル重合開始剤としては、例えば、2, 4-トリクロロメチル-(4'-メトキシフェニル)-6-トリアジン、2, 4-トリクロロメチル-(4'-メトキシナフチル)-6-トリアジン、2, 4-トリクロロメチル-(ビペロニル)-6-トリアジン、2, 4-トリクロロメチル-(4'-メトキシスチリル)-6-トリアジン、2-[2-(5-メチルフラン-2-イル)エチニル]-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-*S*-トリアジン、2-[2-(フラン-2-イル)エチニル]-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-*S*-トリアジン、2-[2-(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)エチニル]-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-*S*-トリアジン、2-[2-ジメチルアミノエチル)アミノ]-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-*S*-トリアジン、2-[2-(3, 4-ジメトキシフェニル)エチニル]-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-*S*-トリアジン、2-(4-メトキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-*S*-トリアジン、2-メチル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-*S*-トリアジン、2, 4, 6-トリス(トリクロロメチル)-*S*-トリアジン、トリス(クロロメチル)トリアジンなどのトリアジン系化合物、4-フェノキシジクロロアセトフェノン、4-*tert*-ブチル-ジクロロアセトフェノン、4-*tert*-ブチル-トリクロロアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-(4-ドデシルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、4-(2-ヒドロキシフェノキシ)-フェニル(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-などのアセトフェノン系化合物、チオキサントン、2-クロルチオキサントン、2-メチルチオキサントン、2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2, 4-ジクロルチオキサントンなどのチオキサントン系化合物、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテルなどのベンゾイン系化合物、ジメチルベンジルケタール、アシルホスフィンオキサイドなどが挙げられる。アシルホスオキサイドとしては、ルシリンTPO(BASF社製、商品名)、イルガキュア1700、イルガキュア149、イルガキュア1800、イルガキュア1850、イルガキュア819(以上、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、商品名)などが挙げられる。

【0039】本発明で使用するラジカル反応性化合物(E)成分としては、1分子中に1個以上の(メタ)ア

クリロイル基を有する分子量190~10,000、好ましくは250~2,000のアクリル系化合物である。

【0040】分子量190未満では、揮発性が高く、臭気が強くなり、また塗膜物性が低下し、一方10,000を越えると塗装粘度が高くなるので塗装作業性が劣る。

【0041】該化合物(E)としては、例えば、フェノールポリエトキシレート(メタ)アクリレート、フェノールポリプロポキシ(メタ)アクリレート、ノニルフェノールモノエトキシレートアクリレート、2エチルヘキシルカービトールアクリレート、バラクミルフェノールEO変性(メタ)アクリレート、イソボニル(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメチロイルジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールFEO変性ジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAEO変性ジ(メタ)アクリレート、イソシアヌール酸EO変性ジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンエトキシトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンEO変性(エチレンオキサイド)トリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンプロポキシトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンPO(プロピレンオキサイド)変性トリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、イソシアヌール酸EO変性トリアクリレート、ポリエステルジアクリレート、ビスフェノールA-ジエポキシアクリル酸付加物、アクリルアクリレートなどが挙げられる。

【0042】本発明において請求項1に記載の発明は、一般式(1)に示す反応性有機珪素化合物(アルキルシリケート)(A)10~100重量部、好ましくは20~80重量部、カチオン反応性化合物(B)0~90重量部、好ましくは20~70重量部、カチオン重合開始剤(C)0.05~25重量部、好ましくは0.5~10重量部を配合してなる硬化性組成物である。

【0043】成分(A)が10重量部未満になると被膜硬度が劣る。(C)成分が0.05重量部未満になると硬化性等が劣り、一方25重量部を越えると耐候性が劣る。

【0044】本発明において請求項2の発明は、一般式(1)に示す反応性有機珪素式(1)に示す化合物(A)10~99.5重量部、好ましくは20~80重量部、ラジカル反応性化合物(E)0.5~90重量部、好ましくは20~70重量部、カチオン重合開始剤(C)0.05~25重量部、好ましくは0.5~10重量部、ラジカル重合開始剤(D)0.05~25重量部、好ましくは0.5~10重量部を配合してなる硬化性組成物である。

【0045】成分(A)が10重量部未満になると被膜硬度が劣る。(E)成分が0.5重量部未満になると被膜内部の硬化性が劣り、一方90重量部を越えると被膜表面の硬化性が劣る。成分(C)が0.05重量部未満になると、硬化性が劣り、25重量部を越えると耐候性が悪くなり、また値段も高くなる。(D)成分が0.05重量部未満になると、硬化性が劣り、一方25重量部を越えると耐候性等が劣る。

【0046】本発明において請求項3の発明は、一般式(1)に示す化合物(A)10~98重量部、好ましくは20~80重量部、カチオン反応性化合物(B)1~90重量部、好ましくは20~70重量部、ラジカル反応性化合物(E)1~90重量部、好ましくは20~70重量部、カチオン重合開始剤(C)0.05~25重量部、好ましくは0.5~10重量部、ラジカル重合開始剤(D)0.05~25重量部、好ましくは0.5~10重量部を配合してなる組成物である。

【0047】成分(A)が10重量部未満になると硬度が劣る。(B)成分が90重量部を越えると被膜内部の硬化性等が劣る。成分(E)が1重量部未満になると被膜内部の硬化性が劣り、一方90重量部を越えると表面硬化性等が劣る。(C)成分が0.05重量部未満になると硬化性が劣り、一方25重量部を越えると耐候性等が劣る。(D)成分が0.05重量部未満になると硬化性が劣り、一方25重量部を越えると耐候性等が劣る。

【0048】本発明の組成物は必要に応じて、上記以外の樹脂、光増感剤(例えば、アントラセン系化合物、チオンキサンチン系化合物、アントラキノン系化合物、フルオレフィン系化合物、ナフタレン系化合物、ピレン系化合物等)、充填剤、着色剤、顔料、顔料分散剤、流動調整剤、レベリング剤、消泡剤、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、ゲル粒子、微粒子粉などを配合しても一向に差し支えない。

【0049】本発明組成物に必要なに応じて配合される顔料としては、例えば、チタン白、カーボンブラック、ベンガラ、チタン黄などの無機着色顔料；キナクリドンレッド、アゾレッド、フタロシアニンブルー、フタロシア

ニングリーン、有機黄色顔料などの有機着色顔料；アルミニウム粉、光輝性マイカ粉、光輝性グラファイトなどの光輝性顔料などの着色顔料；シリカ粉末、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、マイカ、クレー、タルクなどの体質顔料；カルシウムイオン交換シリカ、リン酸塩系防錆顔料、クロム酸塩系顔料などの防錆顔料などを挙げることができる。顔料の配合量は、本発明組成物における光照射によるカチオン、ラジカル反応に基づく硬化反応を阻害しない範囲内で使用することができる。顔料の配合量は、クリヤーフィルムの成分の合計量100重量部に基いて、通常、200重量部以下、特に100重量部以下の範囲内であることが適している。

【0050】流動性調整剤としては、塗料分野において、それ自体既知の流動性調整剤を使用することができ、例えば、シリカ系微粉末、ベントナイト系調整剤、ポリアミド系調整剤、ジウレア系調整剤、水系乳化重合または非水分散重合により製造した有機樹脂微粒子等を挙げることができる。上記有機樹脂微粒子は各樹脂微粒子が架橋されていてもよい。

【0051】本発明の組成物は、金属、缶、プラスチック、紙、木質材、無機質材、電着塗装板、ラミネート板、PET、ポリオレフィンなどのフィルムおよびこれらの組合せなどの基材に塗料材、インキ材として適用することができる。

【0052】塗布手段は、従来から公知の方法、例えば、スプレー、ロールコーター、グラビアコーター、フレキソ、スクリーン、スピンコーター、フローコーター、静電塗装等で行うことができる。

【0053】本発明の塗膜形成方法は、上記した基材の表面に、上記硬化性組成物を塗布量が0.5～100μmとなるように塗布して、ついで加熱あるいは活性エネルギー線を照射する、あるいは活性エネルギー線を照射中、または照射後に加熱する方法により硬化させることができる。

【0054】本発明でいう加熱とは、例えば、熱風炉、電気炉、赤外線、誘導加熱方法などが適用でき、特に限定するものではない。加熱温度は40℃から260℃の範囲が適用でき、好ましくは70℃から200℃の範囲である。

【0055】本発明でいう活性エネルギー線とは、例えば、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、白熱電球、キセノンランプ、ハロゲンランプ、カーボンアーク灯、メタルハライドランプ、蛍光灯、タングステンランプ、ガリウムランプ、エキシマー、レーザー、電子線、β線、γ線などが使用できる。

【0056】

【実施例】 次に、本発明について実施例を掲げて詳細に説明する。なお実施例の「部」は「重量部」を示す。

【0057】実施例1

エチルシリケート40（コルコート株式会社製品、平均

分子量745）80部、セロキサイト2021P（ダイセル化学工業（株）製品、脂環式エポキシ樹脂）20部、CI-2758（日本曹達（株）製品）4部を混合溶解し、光カチオン硬化性組成物（I）を得た。この硬化性組成物（I）をガラス板の上に15μmとなるようにバーコーターで塗装した。この塗板をメタルハライドランプにより、500mJ/cm²の紫外線を照射して硬化させた。得られた塗膜の鉛筆硬度は5Hで、ゲル分率は95%であった。

10 【0058】実施例2

メチルシリケート51（コルコート株式会社製品、平均分子量470）50部、ネオペンチルグリコールジアクリレート50部、PI-2074（ローディア社製品、光カチオン重合開始剤）2部、イルガキュア184（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製品）4部を混合溶解して、光硬化性組成物（II）を得た。この硬化性組成物（II）をプライマー処理したアルミニウム板の上にロールコーターにより厚さ10μmとなるように塗布した。この塗板をメタルハライドランプにより、300mJ/cm²の紫外線を照射した。得られた塗膜の鉛筆硬度は4Hで、仕上りは良好であった。

【0059】実施例3

エチルシリケート48（コルコート株式会社製品）35部、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン30部、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート（日本化薬社製品、KAYARAD MANDA）35部、CI-2758（日本曹達（株）製品）3部、イルガキュア819（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製品）4部を添加混合溶解して、硬化性組成物（III）を得た。この組成物（III）をガラス板に厚さ20μmとなるように塗布し、メタルハライドランプにより、600mJ/cm²の紫外線を照射した。得られた塗膜の仕上り外観は良好で、鉛筆硬度は6Hであった。

【0060】実施例4

エチルシリケート48（コルコート株式会社製品）40部、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン40部、1,6-ヘキサジオールジアクリレート20部、CI-2758を4部、イルガキュア184を4部を混合溶解して、硬化性組成物（IV）を得た。この組成物（IV）をコロナ処理したPETフィルムの上に厚さ5μmとなるように塗布して、高圧水銀灯で紫外線を300mJ/cm²照射した。得られた塗膜をスチールウール（#0000）で10往復擦ったが、傷はつかず良好な耐すり傷性を示した。付着性も良好であった。

【0061】実施例5

エチルシリケート48を50部、アロニックスM310を35部、スチレンとγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（日本コニカ社製品、商品名A-174）とを共重合させたポリマー（平均分子量4000、50%トルエン溶液）30部、二酸化チタン50部

を添加混合して白色エナメルを得た。この白色エナメル100部に、CI-2946（日本曹達（株）製、熱カチオン重合開始剤）4部、パーブチルZ（日本油脂社製、商品名）2部、紫外線吸収剤チヌビン900を2部（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、商品名）を添加混合して、硬化性組成物（V）を得た。この組成物（V）を電着塗装した鋼板の上に厚さ20 μ mとなるように塗装し、140℃で20分加熱硬化を行った。得られた塗膜の鉛筆硬度は6Hであり、付着性、耐酸性は良好であった。

【0062】実施例6

エチルシリケート48を30部、ネオペンチルグリコールジアクリレート30部、スチレン/メチルメタクリレート/ブチルアクリレート/グリシジルメタクリレートの共重合体にアクリル酸を付加した不飽和アクリル樹脂ワニス（分子量12000、不飽和度1.0モル/kg、50%溶液）40部、オキセタンアクリレート15部、キシリレンジオキセタン5部、UAC1591（ダイセルユーシービー社製、商品名）3部、イルガキュア819を3部を添加混合溶解して、硬化性組成物（V）を得た。この組成物（VI）を上塗塗装した鋼板にス *

* ブレーにより厚さ30 μ m塗装した。この塗装物をメタルハライドランプにより、紫外線を700mJ/cm²照射して硬化塗膜を得た。得られた塗膜の硬度は5Hで、仕上りは良好であった。

【0063】実施例7

エチルシリケート40（コルコート社製）40部、実施例5のアクリル共重合体ポリマー（50%溶液）60部、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン10部、カヤラッドMANDA（日本化薬社製品）10部、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート10部、CI-2758を4部、イルガキュア184を4部、チヌビン384-2（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製品）2部を添加混合溶解して、硬化性組成物（VII）を得た。無機材に外装塗装を施した塗板に、硬化性組成物（VII）を厚さ20 μ mとなるように塗装し、太陽に30分間あてて、硬化塗膜を得た。得られた塗膜は仕上りが良好で、鉛筆硬度は4Hであった。

【0064】

【発明の効果】 本発明の硬化性組成物は、上記した構成を持つことから、特に被膜の表面硬度が高く、付着性、耐薬品性、耐候性に優れた被膜を形成する。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード（参考）

C 08 K 5/14
5/23
C 08 L 83/02
C 09 D 5/00
183/02

C 08 K 5/14
5/23
C 08 L 83/02
C 09 D 5/00
183/02

C

Fターム(参考) 4F073 AA07 BB01 BB02 CA41 CA42
CA45 EA63 EA64 EA65 FA03
FA08 GA01
4J002 BC022 BC092 BC112 BE042
BG042 BG052 CD052 CD062
CP031 ED026 ED036 ED056
EE038 EF126 EH039 EH049
EH069 EH136 EK008 EK018
EK028 EK038 EK048 EK058
EL036 EL046 EL066 EL126
EL136 EN137 EQ017 ET008
EU056 EU188 EV297 EW177
EX036 EZ007 FD010 FD090
GH01
4J038 DB001 DB002 DL021 DL022
FA011 FA012 FA041 FA042
FA061 FA062 FA111 FA112
FA231 FA232 FA251 FA252
FA261 FA262 FA271 FA272
GA01 GA02 GA03 GA06 GA07
GA15 JA13 JA29 JA30 JA33
JA66 JA68 JA75 JB11 JB16
JB23 JB26 JB36 JB37 JC17
JC18 JC29 JC32 KA03 NA03
NA04 NA11 NA12 NA24 PA17
PA19